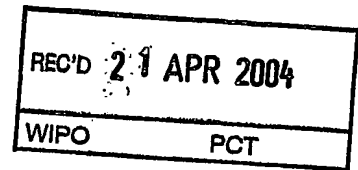


PCT/EP04/2326

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 10 175.6

**Anmeldetag:** 8. März 2003

**Anmelder/Inhaber:** Süd-Chemie AG, 80333 München/DE

**Bezeichnung:** Assoziativverdickerpräparation

**IPC:** C 08 L, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. März 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Süd-Chemie AG  
Lenbachplatz 6  
80333 München

7. März 2003

4465-I-21.728

## PATENTANMELDUNG

### Assoziativverdickerpräparation

#### Beschreibung

Assoziativverdicker sind seit langen Jahren bekannte Verdickungsmittel für wässrige Systeme. Sie kommen u. a. in dispersionsgebundenen wässrigen Farben und Lacken zum Einsatz, aber auch andere wässrige Systeme, z.B. Reinigungsmittel, Kosmetika, Abbeizmittel, wässrige Pigmentpasten, Autolacke, Industrielacke, Druckfarben, Schmierfette, Putz- und Wandfarben, Textilbeschichtungen, pharmazeutische Präparate, Pflanzenschutzformulierungen, Füllstoffdispersionen, Klebstoffe, Waschmittel, Wachsdispersionen, Polituren, Hilfsmittel für die tertiäre Erdölförderung usw. werden damit rheologisch eingestellt.

Die typische Wirkungsweise dieser Verdickungsmittel ist bedingt durch ihren chemischen Aufbau. Im allgemeinen bestehen Assoziativverdicker aus einem wasserlöslichen hydrophilen Hauptteil,

d.h. einer wasserlöslichen Polymerkette, die zumeist aus Polyethylenglykol oder auch aus Cellulosederivaten, Acrylatketten, Polyetherketten oder Polyesterketten besteht, wobei an diesen Polymerketten hydrophobe Gruppen angehängt sind. Beide Teile sind durch die unterschiedlichsten Arten von kovalenten Bindungen aneinander gebunden. Die Verknüpfung kann bewirkt werden z.B. durch Urethanbindungen, Esterbindungen, Etherbindungen, Harnstoffbindungen, Carbonatbindungen oder Amidbindungen.

Die übliche Herstellung der Assoziativverdicker erfolgt dadurch, das z.B. bifunktionelle Alkohole (üblicherweise Polyethylenglykol) mit bifunktionellen Reaktanten (üblicherweise Diisocyanate) in einer Polyadditionsreaktion miteinander reagieren und die Additionsreaktion durch Zugabe von monofunktionellen Reaktanten (z.B. monofunktionellen Alkoholen, wie Nonylphenoethoxylat) beendet wird. Die zur Ausbildung der assoziativen Wechselwirkung benötigten hydrophoben Gruppen liegen dann endständig an den wasserlöslichen Polymerketten gebunden vor.

Der hydrophile Anteil bleibt im Anwendungssystem in der wässrigen Phase gelöst. Die hydrophoben Gruppen lagern sich aber an hydrophobe Oberflächen an, z.B. an die dispergierten oder emulgierten organischen Bindemittel in einer wässrigen Beschichtung, z.B. einer Dispersionsfarbe, an die hydrophoben Oberflächen von Füllstoffen, Pigmenten usw. Da ein Verdickerpolymer im Normalfall über zwei endständige (oder mehrere zusätzliche) hydrophobe Teile verfügt, kann es gleichzeitig an mehrere Dispersionspartikel anknüpfen. Diese werden mit Hilfe der hydrophilen Basiskette miteinander verknüpft. Es entsteht dadurch eine verdickende Wirkung, die auf der Assoziation der hydrophoben bzw. der weniger wasserlöslichen Anteile und des Aufbaus eines dreidimensionalen

Netzwerkes mittels van der Waals'scher Wechselwirkungen im wässrigen System beruht. Daher der Name Assoziativverdicker.

Es liegt in der Natur dieses Mechanismus, dass die hydrophoben Anteile aber nicht nur mit den hydrophoben Bestandteilen z.B. in einer Farbe, assoziieren. Die hydrophoben Gruppen assoziieren in Abwesenheit einer Dispersion oder anderer hydrophober Bestandteile auch untereinander und bilden z.B. Micellen. Auch dies führt zu einer Verdickung. Diese Verdickung findet auch statt, wenn nur das Verdickerpolymer alleine in Wasser gelöst ist. Da die übliche Lieferform des Polymers eine wässrige Lösung ist, ist verständlich, dass eine zu starke Verdickung hier nicht erwünscht ist. Diese erschwert nämlich die Verarbeitung bzw. die Handhabung oder limitiert die maximale Konzentration des löslichen Verdickerpolymers in Wasser auf geringe Prozentsätze.

Durch Wahl der hydrophoben Endgruppen und/oder Einstellung des Molekulargewichtes lassen sich die rheologischen Effekte des Verdickers einstellen, so dass newtonische assoziative Verdicker (B) oder aber auch relativ ausgeprägt strukturviskose assoziative Verdicker (A) entstehen. Bei letzteren ist die Verdickung in Wasser allein durch die intermolekulare Wechselwirkung besonders ausgeprägt und die Notwendigkeit besonders groß, die Viskosität zu senken, damit auch hier akzeptable Polymerkonzentrationen in handhabbarer Form angeboten werden können.

Um die hohe Viskosität des strukturviskosen assoziativen Verdickers (A) in Wasser allein zu unterdrücken und den Verdicker damit leichter handhabbar zu machen oder aber in höherer Konzentration anbieten zu können, wurde schon eine ganze Reihe von Möglichkeiten erarbeitet, die bereits seit Jahren auch umgesetzt und angewandt werden.

Die übliche Art, die Viskosität zu vermindern, ist der Zusatz von Lösemitteln. Hierzu werden vor allem Glykole, wie Propylenglykol, Butylglykol, Butyldiglykol und Butyltriglykol angewendet. Bei diesen Produkten handelt es sich aber um typische Lösemittel, die in die Umwelt abgegeben werden können. Daher sind diese in neueren Farbformulierungen aus z.B. ökologischen Gründen nicht mehr erwünscht. Im wesentlichen beruht die verdünnende Wirkung darauf, dass diese Lösemittel selbst eine typische tensidartige Struktur aufweisen mit einem gut wasserlöslichen Ende (Alkohol / Glykol) und einem wasserunlöslichen Anteil (Butylgruppe, usw.). Durch Anlagerung des hydrophoben Alkylrests an die hydrophobe Gruppe des Assoziativverdickermoleküls wird die Polarität „umgepolt“ und die intensive Wechselwirkung der Verdickermoleküle miteinander unterdrückt bzw. verringert. Dies ist teilweise auch an dem Phänomen zu erkennen, dass derartig flüssig eingestellte Verdickerlösungen bei Zugabe von Wasser zunächst dicker werden, da die gut wasserlöslichen Lösemittel verdünnt und ihre Wirkung damit vermindert wird.

In Rahmen der Entwicklung VOC-freier (VOC = volatile organic content) oder emissionsfreier Farben und Lacke wurde an die Hersteller der Wunsch nach Assoziativverdickern herangetragen, die frei von diesen Lösemitteln sind. Einen Weg, dieses zu erreichen, beschreibt die EP-A-0 614 950. Hier wird Cyclodextrin verwendet, um die Lösungsviskosität von stark strukturviskosen Assoziativverdickern in der Lieferform zu unterdrücken, ohne dabei Lösemittel zu benutzen. Die hydrophoben Anteile des Verdickers werden dabei in den hydrophoben Teilen des Cyclodextrins adsorbiert und an gegenseitigen Wechselwirkungen gehindert. Nachteil ist, dass die Cyclodextrine nach dem Freisetzen des Assoziativverdickers im System, z.B. in der Farbe, verbleiben. Diese jetzt

wieder freigesetzten Adsorptionsplätze im Cyclodextrin können damit andere Rezepturbestandteile, wie z.B. Netz- und Dispergiermittel, adsorbieren und damit unwirksam machen. Dies kann neben anderen Problemen auch zu Stabilitätsproblemen in den Systemen, wie z.B. einer Farbe, führen. Damit muss die Zugabemenge dieser notwendigen Additive optimiert und die Formulierung an das Verdickungsmittel angepasst werden, was nicht erwünscht ist.

Ein weiterer Weg wird ebenfalls seit Jahren angewendet. Es wird hier die Eigenschaft von echten nichtionischen Tensiden oder Emulgatoren (im Vergleich zu Butyldiglykol und anderen höhermolekularen Materialien) ausgenutzt, um die Viskosität von Assoziativverdickern zu reduzieren. Diese werden nicht durch „Verdunstung“ in die Umwelt abgegeben, da ihr Siedepunkt zu hoch ist, und verbleiben damit z.B. nach dem Abtrocknen einer Farbe zum größten Teil im Anstrich. Sie haben aber dann den Nachteil, die Wasserfestigkeit z.B. dieser Farben zu verschlechtern, da sie den Farbfilm als wasserlösliche und damit auch wasseranziehende Bestandteile leichter anquellbar und ablösbar machen. Auch kann ihr Einsatz zu Schaumproblemen bei der Farbherstellung führen.

Aus diesem Grund ist zusätzlich zu dem (verringerten) Lösemitelanteil und einem Tensid auch die weitere Zugabe eines „Entschäumers“ („Surfynol“) in der EP-B-0 682 094 beschrieben.

Weiterer Stand der Technik auf diesen Gebieten sind z.B. die WO 00/00539, DE-A-196 44 933, DE-A-43 10 702, DE-A-195 23 837, DE-A-196 00 467, US-A-4,079,028 und die DE-A-14 44 243.

In der US-A-2002/0052441 ist Natriumformiat als Zusatz beschrieben. Salze ergeben jedoch in Industrielacken und auch dekorativen Lacken erhebliche Wasserbeständigkeitsprobleme.

Der Einsatz von Polypropylen- oder Polybutylenglykolen in Verdickern ist in zahlreichen Patentanmeldungen beschrieben oder die Möglichkeit miterwähnt, z.B. in der EP-A-0 031 777. Hier ist der Sinn des Polypropylenglykolanteils nur eine Schmelzpunktsreduzierung. Nach der WO-A-01/85821 soll durch den Zusatz von Polybutylenglykol der Verdicker in Lösemitteln, nicht in Wasser, löslich sein. Nach der EP-B-0 642 557 ist keinerlei Sinn oder Vorteil eines möglichen Anteils eines Polypropylenglykols im Verdicker definiert. In keinem der genannten Fälle wurde eine viskositätsreduzierende Wirkung auf die wässrige Lösungsviskosität der Verdickerpolymere durch den Ersatz oder Teilersatz von Polyethylenglykol durch Propylen- oder Butylenglykol beschrieben.

In der DE-A-36 30 319 sind Polyurethanverdicker auf der Basis von Polypropylen-/Polyethylenglykol-Copolymeren beschrieben. Hier sollen die angestrebten Verdicker selbst Flüssigkeiten sein, nicht Feststoffe, die deshalb direkt, ohne vorherige Lösung in Wasser gießfähig sein sollen und deshalb nicht als Lieferform in Wasser gelöst werden, sondern annähernd 100%ig als Wirkstoff flüssig vorliegen. Auch ist hier erwähnt, dass durch Kombination mehrerer Verdicker das Verdickungsprofil im Anwendungssystem variiert werden kann. Nicht hingegen erwähnt oder erkannt wurde der Einfluss der Mischung von Verdickern oder der Einfluss von Propylenglykol-Polyethylenglykol-Copolymeranteilen im Verdicker auf die Reduzierung der Lösungsviskosität der Verdickerpolymere in Wasser. Es ist aber allgemein bekannt, dass 100-%ige Assoziativverdicker, ob flüssig oder in Pulverform, nur schwer in wässrige Systeme einzuarbeiten sind, da sie stark zur Klumpenbildung neigen. Auch schon deshalb sind überwiegend in Wasser vorgelöste Verdicker im Einsatz, die problemlos und fle-

xibel zum wässrigen System zugegeben werden können, wenn die Viskosität niedrig genug ist, so dass das System gießfähig ist.

Alle diese Vorschläge weisen aber den Nachteil auf, dass die Zusätze zwar die Viskositätsentwicklung in Wasser wie gewünscht unterdrücken oder vermindern, diese Zusätze aber aus ökologischen Gründen (Lösemittel/Co-Lösemittel) unerwünscht sind oder im resultierenden Lackfilm meist negative Nebenwirkungen aufweisen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, einen Assoziativverdicker bereitzustellen, der in möglichst hoher Konzentration in Wasser gelöst werden kann, ohne durch intermolekulare Assoziation eine zu hohe Viskosität aufzuweisen. Weiterhin sollte die Viskosität herabgesetzt werden, ohne dass Lösemittel oder Verflüssiger verwendet werden müssen, die gemäß der VOC Richtlinie in die Atmosphäre gelangen können (d.h. Substanzen mit einem Siedepunkt  $< 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), oder Emissionen, z.B. Ammoniak oder Formaldehyd, in die Umwelt abgeben. Gemäß der RAL-ZU 102 (Grundlage für Umweltzeichenvergabe vom Mai 2000, Seite 3) sind unter VOC alle organischen Substanzen zu verstehen, welche durch Totalverdampfung und anschließender gaschromatographischer Analyse bis zur Retentionszeit der Substanz Tetradecan (Siedepunkt:  $252,6^{\circ}\text{C}$ ) auf einer unpolaren Trennsäule eluieren werden.

Schließlich sollte eine Möglichkeit der Viskositätsunterdrückung gefunden werden, bei der nur rheologisch aktive Bestandteile verwendet werden.

Überrascherweise wurde gefunden, dass die Viskosität einer Assoziativverdickerpräparation in wässriger Lösung auf weniger



als 25.000 mPas herabgesetzt werden kann, wenn die Assoziativverdickerpräparation enthält:

- (a) eine Kombination mindestens eines strukturviskosen assoziativen Verdickers (A) und mindestens eines newtonischen assoziativen Verdickers (B); und/oder
- (b) eine Kombination mindestens eines strukturviskosen assoziativen Verdickers (A), mindestens eines newtonischen assoziativen Verdickers (B) und mindestens eines Verflüssigers (C); und/oder
- (c) eine Kombination mindestens eines strukturviskosen assoziativen Verdickers (A), mindestens eines newtonischen assoziativen Verdickers (B) und mindestens eines Netzmittels; und/oder
- (d) eine Kombination mindestens eines strukturviskosen assoziativen Verdickers (A), mindestens eines newtonischen assoziativen Verdickers (B) und mindestens eines Lösemittels; und/oder
- (e) eine Kombination mindestens eines strukturviskosen assoziativen Verdickers (A), mindestens eines newtonischen assoziativen Verdickers (B), mindestens eines Lösemittels und mindestens eines Netzmittels; und/oder
- (f) eine Kombination mindestens eines strukturviskosen Verdickers (A) und mindestens eines Verflüssigers (C); und/oder
- (g) eine Kombination mindestens eines newtonischen Verdickers (B) und mindestens eines Verflüssigers (C).

Da der Übergang von newtonischem (B) zu strukturviskosem (A) assoziativem Verdicker fließend ist, gilt erfindungsgemäß folgende Definition:

Ein assoziativer Verdicker wird als newtonisch (B) bezeichnet, wenn seine Lösungsviskosität in 20%-iger wässriger Lösung kleiner als 20.000 mPas (Brookfield Viskosimeter, 20 Upm) ist.

Um auch wirklich als assoziativer Verdicker bezeichnet werden zu können, und um eine deutliche Abgrenzung von niedrigmolekularen Tensiden zu gewährleisten, sollte dieser gleichzeitig aber eine Verdickung in einem Emulsionssystem bewirken. Um diese zu bestimmen, werden 2,5 Teile des Verdickers in eine Mischung von 100 Gew.-Teilen Acronal 290D (BASF, wässrige Styrolacrylat-Dispersion), 30 Gew.-Teilen entionisiertem Wasser und 0,3 Gew.-Teilen Entschäumer ADDID 800 (Wacker, Silikonentschäumer für wässrige Dispersionen) homogen eingerührt. Die Viskosität bei  $10.000 \text{ sec}^{-1}$  (Bohlin Viskosimeter) nach 4 Stunden Reifezeit liegt mindestens 50% über der der Nullprobe. Gleichzeitig sollte das Molekulargewicht über 2500 g/mol, insbesondere über 1000 g/mol liegen.

Ein assoziativer Verdicker wird hier als strukturviskos (A) bezeichnet, wenn seine Lösungsviskosität in 20%-iger wässriger Lösung mehr als 100.000 mPas beträgt und die Viskosität im Acronal Test-System bei einer Scherrate von  $1 \text{ sec}^{-1}$  mehr als 10.000 mPas beträgt (zu dieser Messung wird der strukturviskose assoziative Verdicker mit 16 Gew.-% Butyldiglykol als viskositätsvermindernde Substanz versetzt, um verarbeitbar zu sein: 20 Gew.-% Verdicker + 16 Gew.-% Butyldiglykol + 64 Gew.-% Wasser).

Die erfindungsgemäße Kombination von strukturviskosem assoziativem Verdicker (A) und newtonischem Verdicker (B) oder/und Verflüssiger muss im Acronal-System als 20%-ige Lösung eine niedrigscherende Verdickung bei  $1 \text{ sec}^{-1}$  von mindestens 10.000 mPas aufweisen, um als strukturviskos und effizient im Anwendungstestsystem zu gelten. Dazu werden 2,5 g des Verdickers in eine Mischung von 100 g Acronal 290D (BASF), 30 g entionisiertem Wasser und 0,3 g Entschäumer ADDID 800 (Wacker) homogen eingerührt und nach 4 Stunden Ruhezeit vermessen.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der vorstehend definierten Assoziativverdickerpräparation, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- a) mindestens einen strukturviskosen assoziativen Verdicker (A) zusammen mit mindestens einem newtonischen assoziativen Verdicker (B) in Wasser löst;
- b) mindestens einen strukturviskosen assoziativen Verdicker (A) zusammen mit mindestens einem newtonischen assoziativen Verdicker (B) und mindestens einem Verflüssiger (C) in Wasser löst;
- c) mindestens einen strukturviskosen assoziativen Verdicker (A) in Wasser löst und mindestens einen Verflüssiger (C) zusetzt;
- d) mindestens einen strukturviskosen assoziativen Verdicker (A) und einen newtonischen assoziativen Verdicker (B) zur wei-

teren Absenkung der Viskosität zusammen mit einem Lösemittel und/oder Tensid in Wasser löst, wobei man als Tensid ein Dispergier- und/oder Netzmittel und als Lösemittel einen Glykol mit einem Siedepunkt  $> 250^{\circ}\text{C}$  verwendet.

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der vorstehend definierten Assoziativverdickerpräparation zur Einstellung der Rheologie von dispersionsgebundenen wässrigen Farben und Lacken oder anderen wässrigen Systemen aus der Gruppe der Reinigungsmittel, Kosmetika, Abbeizmittel, wässrigen Pigmentpasten, Autolacke, Industrielacke, Druckfarben, Schmierfette, Putz- und Wandfarben, Textilbeschichtungen, pharmazeutische Präparate, Pflanzenschutzformulierungen, Füllstoffdispersionen, Klebstoffe, Waschmittel, Wachsdispersionen, Polituren und Hilfsmittel für die tertiäre Erdölförderung.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass der Zusatz eines newtonischen assoziativen Verdickers (B), der in Wasser alleine löslich ist, zu einem in Wasser alleine gelösten strukturviskosen Verdicker (A), nicht die erwartete zusätzliche starke Viskositätserhöhung in der wässrigen Lieferform bewirkt, wie sie bei Addition der Einzelviskositäten getrennter Lösungen zu errechnen gewesen wäre. Entsprechend der Wahl der Mengenverhältnisse und der Art beider Verdicker ist sogar eine Reduzierung der Viskosität des strukturviskosen Verdickers, gelöst in Wasser alleine, möglich, obwohl der Gesamtpolymergehalt der wässrigen Lösung deutlich erhöht wird. Ein Zusatz von Lösemitteln ist nicht nötig, um eine maximale Viskosität von 25.000 mPas nicht zu überschreiten.

Es wurden wässrige Lösungen eines strukturviskosen assoziativen Verdickers (A) ohne Lösemittel- oder Verflüssigerzusatz herge-

stellt. Die Konzentration wurde dabei schrittweise von 20 Gew.-% abwärts reduziert. Es wurde eine Konzentration ermittelt, bei der die Lösungsviskosität niedriger als 25.000 mPas war. Zu dieser Lösung wurde nun die auf 20% fehlende Menge an ungelöstem 100%igem newtonischem assoziativen Verdicker (B) zugesetzt. In den in den Beispielen angeführten Fällen wurde damit in keinem Fall die Lösungsviskosität im gleichen Verhältnis erhöht, wie newtonischer Verdicker zugesetzt wurde. In den meisten Fällen blieb die Viskosität auf oder unter dem Wert der Viskosität des strukturviskosen Verdickeranteils alleine und das, obwohl der Gesamtpolymergehalt an Assoziativverdickern bis zu 5-fach erhöht wurde. Üblicherweise erfolgt die Zunahme der Viskosität bei Zusatz von Verdicker beim einzelnen Verdicker im überlinearen additiven Bereich, im relevanten Viskositätsbereich von 2.000 bis 25.000 mPas nahezu exponentiell.

Trotz der nicht erhöhten Lösungsviskosität bewirkt der Zusatz des newtonischen Verdickers (B) in Anwendungssystem eine deutlich stärkere Verdickung. Besonders im hochscherenden Bereich sind extreme Steigerungen zu verzeichnen.

Der Zusatz eines newtonischen Verdickers (B) zu einem strukturviskosen assoziativen Verdicker führt im Anwendungssystem zu einem erhöhten Verdickungseffekt. In der wässrigen Lösung dagegen bewirkt der Zusatz des newtonischen Verdickers (B) nur eine unteradditive Erhöhung der Lösungsviskosität oder sogar eine erniedrigte Viskosität gegenüber der des strukturviskosen Verdickeranteils alleine.

Je nach der chemischen Zusammensetzung des strukturviskosen assoziativen Verdickers (A) ist unter Umständen ein spezieller

newtonischer assoziativer Verdicker (B) notwendig, um die Viskosität besonders gut zu reduzieren.

Die Viskosität einer wässrigen Lösung eines z.B. strukturviskosen Verdickers (A) in Wasser kann aber auch durch spezielle Verflüssiger (C) unterdrückt werden, z.B. durch die im folgenden näher beschriebenen Co-Polymere. Das alternierende hydrophile/hydrophobe Co-Polymer kann hergestellt werden durch die Co-Kondensation oder Co-Polymerisation von hydrophilen Molekülen oder Oligomeren (D) mit hydrophoben Molekülen (E).

Die hydrophilen Moleküle oder Oligomere (D) können gewählt werden aus  $Z-[CH_2CH_2-O]_m-CH_2CH_2-Z_2$ , wobei  $m = 0$  bis 15, vorzugsweise  $m = 2$  bis 6, und Z und  $Z_2$ , die gleich oder voneinander verschieden sind, eine einen aktiven Wasserstoff enthaltende Gruppe darstellen, wie OH,  $NH_2$  oder sekundäre Amine. Vorzugsweise werden kurzkettige Polyethylenglykole verwendet.

Die hydrophoben Anteile (E) können ausgewählt werden aus  $X-R-X_2$ , wobei R ein gesättigter oder ungesättigter aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest mit 2 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise mit 3 bis 6 C-Atomen, oder ein aromatischer Rest mit 6 bis 12 C-Atomen, oder ein gemischter aromatischer/aliphatischer Rest mit 6 bis 17 C-Atomen ist und X und  $X_2$ , die gleich oder voneinander verschieden sind und eine mit Z und  $Z_2$  reagierbare Funktion bedeuten, z.B. eine Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäurechlorid-, Ester-, Isocyanat-, Epoxydgruppe oder ein Halogenion. Vorzugsweise werden Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid oder Terephthalsäuredimethylester verwendet. Das Verhältnis von D/E beträgt etwa 6 : 5 bis 5 : 6, vorzugsweise etwa 3 : 2 bis 2 : 3, insbesondere etwa 2 : 1 bis 1 : 2.

Damit unterscheiden sich diese Materialien auch deutlich von den üblichen, als Weichmacher eingesetzten Materialien gemäß der VdL-RL 01 (Richtlinie zur Deklaration von Inhaltsstoffen in Bautenlacken, Bautenfarben und verwandten Produkten, revidierte Ausgabe vom April 2000), in der z.B. Di-n-octylphthalat, Di-n-butylphthalat etc. aufgeführt sind. Diese Materialien enthalten im Gegensatz zu den vorstehend genannten Verflüssigern keinerlei hydrophile Komponente.

In Farbe & Lack, 7/2002, Gerald Altnau, S.37ff werden dibasische Ester von Adipinsäure wegen ihres hohen Siedepunktes und niedrigen Dampfdruckes als Filmbildehilfsmittel oder VOC-freie Lösemittel vorgeschlagen. Copolymere von Disäuren mit Polyethylenglykolen sind nicht genannt. Die Verwendung als Verflüssiger (C) in Assoziativverdickerpräparationen erspart demgemäss auch die Zugabe von Filmhilfsmitteln bzw. erniedrigt deren Einsatz.

Gegebenenfalls können ein oder zwei terminierende Endgruppen mit nur einer reaktiven Funktion Z, Z<sub>2</sub>, X, oder X<sub>2</sub> enthalten sein.

Bei Einsatz kurzkettiger Ethylenglykole im geringen molaren Überschuss erhält man zusätzlich die gewünschte Eigenschaft, dass das Oligomer oder Polymer selbst in Wasser schlecht löslich ist und z.T. Phasentrennung mit Wasser zeigt, aber im Prüfsystem trotzdem viskositätsreduzierende Eigenschaften bringt und darin homogen verteilt ohne Phasentrennung vorliegt. Im Anwendungssystem bringt dies eine Verbesserung der Wasserfestigkeit nach Trocknung des Lackes mit sich. Beim Einsatz der Säure im Überschuss und anschließender Neutralisation in wässriger NaOH sind nach Abdampfen des Wassers bei Säurezahlen ab etwa 80 mg KOH/g

festen oder wachsfesten Polymere erhältlich. Die Produkte sind gut wasserlöslich.

Als alternierend hydrophile/hydrophobe Copolymere können auch Copolymere aus Ethylenglykol und Propylenglykol oder/und Butylenglykol verwendet werden. Bevorzugt sind hier die statistischen Copolymere gegenüber den Blockcopolymeren. Das Copolymer kann zusätzlich zum Verdicker als reiner Verflüssiger zugesetzt werden oder kann in den Verdicker kovalent mit eingebunden werden. Polypropylenglykolanteile oder Polypropylen/Polyethylenglykol-Copolymere, im Verdickerpolymer mit eingebaut, senken die Lösungsviskosität des Verdickers in Wasser. Die reine Zumischung von Polypropylenglykol/Polyethylenglykol-Copolymeren senkt ebenfalls die wässrige Lösungsviskosität des Verdickers. Der molare Anteil an Propylenglykol oder/und Butylenglykol im Polyethylenglykol liegt dabei idealerweise zwischen 10 und 60 Mol-%. Reine Polypropylenglykole sind zu schlecht wasserlöslich und zeigen eine geringere Verflüssigerwirkung, ebenso reine Polybutylenglykole. Block-Copolymere wie z.B. PEG-PPG-PEG (Polyethylenglykol-Polypropylenglykol-Polyethylenglykol) sind ebenfalls weniger wirksam. Polyethylenglykolpolymere sind gut löslich, ihre Wirkung ist aber unzureichend.

Weiter kann auch Hexandiol eingesetzt werden. Dieses hat einen Siedepunkt von über 253°C und ist damit kein VOC; außerdem hat es den zusätzlichen Vorteil, dass es bei Raumtemperatur fest ist und damit die Klebrigkeit und Schmutzaufnahme des Lackfilms nicht erhöht.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern, ohne die Möglichkeiten der Methodik einzuschränken. Zur Verdeutlichung der Wirksamkeit wurden die folgen-



den Beispiele erstellt. Aus Vergleichsgründen wurde überwiegend mit einem Feststoffgehalt von 20 Gew.-% des wasserlöslichen Polymers in Wasser gearbeitet. Neben der Menge von 20 Gew.-% eines assoziativen Verdickers oder einer entsprechenden Mischung von assoziativen Verdickern (A + B) wurden zusätzlich auch Verflüssiger oder - im Vergleich dazu - Standardlösemittel eingesetzt.

Als strukturviskose Verdicker (A) wurden hydrophob modifizierte, ethoxylierte Aminoplaste, d.h. die reinen 100%-igen Festpolymere (ohne Wasser und Butyldiglykol) folgender Handelsprodukte der Firma Süd-Chemie AG eingesetzt. Die Festpolymere können durch Abdampfen der Lösemittel aus den Handelsprodukten erhalten werden; es können aber auch die Polymere direkt nach der Herstellung, noch vor der Lösung, verwendet werden:

- H375 (Festpolymer von Handelsprodukt Optiflo H370)\*
- H405 (Festpolymer von Handelsprodukt Optiflo H400)\*
- H605 (Festpolymer von Handelsprodukt Optiflo H600)\*

\* Lösungsviskosität in Wasser vgl. Tabelle I bzw. II

Als newtonische Verdicker (B) wurden ebenfalls hydrophob modifizierte ethoxylierte Aminoplaste, d.h. die reinen Festpolymere (ohne Wasser) folgender Handelsprodukte der Firma Süd-Chemie AG eingesetzt:

- L105 (Festpolymer von Handelsprodukt Optiflo L100)\*
- L155 (Festpolymer von Handelsprodukt Optiflo L150)\*\*

\* Lösungsviskosität in Wasser vgl. Tabelle II

\*\* Lösungsviskosität 20Gew.-% in Wasser 10.000 bis 12.000  
mPas

Der Hydrophobierungsgrad ist im Falle der H-Typen höher als im Falle der L-Typen.

Um zu verdeutlichen, dass diese Erfindung nicht nur auf die Feststoffanteile von bestehenden Handelsprodukte beschränkt ist und allgemeine Gültigkeit hat, wurden nach den in der WO 96/40815, WO 96/40625 und WO 96/40626 beschriebenen Herstellungsverfahren die in den Beispielen genannten weiteren einfachen Modellverdicker hergestellt und geprüft.

Die Rohstoffe wurden dabei im Molverhältnis eingesetzt. Die Einzeleinsatzmenge wurde auf die Gesamteinsatzmenge in den angegebenen Patentanmeldungen berechnet. Die Katalysatoren wurden in demselben Mengenverhältnissen eingesetzt wie in den Patentanmeldungen angegeben.

#### Beispiele 1 bis 10 (Vergleich)

In Beispiel 1 ist die Viskosität des Testbindemittels, Acronal 290 D von BASF (Styrolacrylat-Dispersion) angegeben. In den Beispielen 2 bis 10 sind sowohl die Viskositäten der verschiedenen wässrigen Lösungen eines strukturviskosen Verdickers (H375) aufgezeigt als auch auszugsweise die verdickende Wirkung dieser Assoziativverdickerlösungen in Acronal 290 D. Die Ergebnisse sind in Tabelle I angegeben.

Tabelle I

Vergleichswerte des strukturviskosen Verdickers H375

Beispiel	Mischung (% Polymer in Wasser)	Lösungviskosität in Wasser (mPas) (Brookfield, 20 Upm)	Acronal Viskosität (mPas/Bohlin) bei einer Scherrate D von		
			1 sec <sup>-1</sup>	100 sec <sup>-1</sup>	10.000 sec <sup>-1</sup>
1	ohne Verdicker		120	50	15
2	20% H375	>100.000			
3	20% H375 + 16% BDG	3.000	50.000	4.800	76
4	20% H375 + 20% Hexandiol	6.400	39.000	6.000	95
5	13,3% H375	>100.000			
6	10% H375	61.700			
7	6,7% H375	27.700			
8	5% H375	13.400	15.700	1.300	33
9	4% H375	8.200	10.000	900	29
10	2% H375	670			

Beispiele 11 bis 15 (erfindungsgemäß)  
und Beispiele 16 und 17 (Vergleich)

Die Ergebnisse sind in Tabelle II angegeben.

Wie die Beispiele 11 bis 15 zeigen, liegt die Viskosität der Verdickermischungen in Wasser unter der erwarteten additiven Viskosität der einzelnen Komponenten; dies ist in dem Testbinde-  
mittel nicht der Fall. Dort entspricht die Viskosität weitgehend der additiven Viskosität oder es liegt sogar eine noch stärkere Verdickung vor.

Tabelle II

Mischungen von strukturviskosen und newtonischen Verdickern  
strukturviskos H375  
newtonisch L105

Beispiel	Mischung (% Polymer in Wasser)	Lösungviskosität in Wasser (mPas) (Brookfield, 20 Upm)	Acronal Viskosität (mPas) bei einer Scherrate D von		
			1 sec <sup>-1</sup>	100 sec <sup>-1</sup>	10.000 sec <sup>-1</sup>
11	4% H375 + 16% L105	9.500	11.600	1.480	88
12	5% H375 + 15% L105	10.000	18.300	1.960	99
13	6,7% H375 + 13,3% L105	16.600	22.800	2.300	95
14	10% H375 + 10% L105	52.400			
15	13,3% H375 + 6,7% L105	130.000			
16	16% L105	1.900			
17	20% L105	3.200	3.200	500	88

Beispiele 18, 20, 22, 24, 25, 27, 29, 31, 33, 35, 40, 44 bis 46,  
49, 50 (erfindungsgemäß) und 19, 21, 23, 26, 28, 30, 32, 34, 36,  
37 bis 39, 41 bis 43, 47, 48 (Vergleich)

Die Werte von Tabelle III zeigen die Viskositätserniedrigung wässriger Lösungen von strukturviskosen Verdickern (hier H 375, H405, H605 oder V1) durch die Zugabe von newtonischen Verdickern (hier L 105, L 155, V4, V5, V6, V8, V9, V10, V11, V12) im Vergleich zur Verflüssigungswirkung des Standardlösemittels Butyl-diglykol (BDG). Wie zu erkennen ist, ist die Verdickungswirkung der erfindungsgemäßen Präparationen im Testbindemittel trotzdem ähnlich der reinen Addition der einzelnen Beiträge der Verdicker A + B (Beispiel 24 oder 27), obwohl die Lösungviskosität in Wasser niedriger ist als bei Kombination von A + B zu erwarten wäre.

Wie die Beispiele 47 bis 50 zeigen, ist es durchaus möglich, für einen strukturviskosen Verdicker (V1) durch Modifizierung der Zusammensetzung einen newtonischen Verdicker herzustellen, der eine besonders gute Verdünnungswirkung aufweist (V4 gegenüber dem L 155).

Tabelle III

Mischungen von strukturviskosen und newtonischen Verdickern  
strukturviskos H375, H405, H605, V1  
newtonisch L105, L155, V2 bis V13

Beispiel	Mischung (% Polymer in Wasser)			Lösungviskosität in Wasser (mPas) (Brookfield, 20 Upm)	Acronal Viskosität (mPas) bei einer Scherrate D von		
					1 sec <sup>-1</sup>	100 sec <sup>-1</sup>	10.000 sec <sup>-1</sup>
18	5% H375 + 15% V11	Erf.		2.800	13.500	1.530	73
19	20% V11	Vgl.		500	530	200	66
20	5% H375 + 15% V12	Erf.		4.600	17.600	2.000	108
21	20% V12	Vgl.		1.100	3.000	700	114
22	5% H375 + 15% V6	Erf.		7.600	22.200	2.270	97
23	20% V6	Vgl.		2.100	2.400	540	75
24	5% H375 + 15% V4	Erf.		6.600	26.900	2.660	105
25	4% H375 + 16% V4	Erf.		4.750	16.000	2.100	96
26	20% V4	Vgl.		1.300	2.700	750	85
27	5% H375 + 15% V5	Erf.		4.400	22.100	2.100	63
28	20% V5	Vgl.		900	1.000	350	55
29	5% H375 + 15% V8	Erf.		3.900	18.350	1.730	47
30	20% V8	Vgl.		1.200	550	150	29
31	5% H375 + 15% V10	Erf.		13.700	20.300	1.730	40
32	20% V10	Vgl.		2.500	120	51	19
33	5% H375 + 15% V13	Erf.		8.400	20.600	1.850	60
34	20% V13	Vgl.		2.300	3.100	470	51
35	5% H375 + 15% V9	Erf.		12.000	20.900	2.000	58
36	20% V9	Vgl.		4.100	3.600	630	46
37	20% H605	Vgl.		>100.000			
38	20% H605 + 16% BDG	Vgl.		5.000	60.000	4.400	68
39	4% H605	Vgl.		91.500	7.300	640	28
40	4% H605 + 16% V4	Erf.		9.850	35.000	3.000	120
41	20% H405	Vgl.		>100.000			
42	20% H405 + 16% BDG	Vgl.		3.000	46.000	3900	92
43	4% H405	Vgl.		44.600	5.200	550	27
44	4% H405 + 16% L105	Erf.		15.000	8.100	1.250	93
45	4% H405 + 16% V4	Erf.		5.700	8.500	1.300	89
46	5% H405 + 15% L105	Erf.		21.000	10.200	1.420	97
47	4% V1	Vgl.		>100.000	8.500	750	24
48	20% V1 + 16% BDG	Vgl.		10.500	43.000	2.900	37
49	4% V1 + 16% L155	Erf.		71.000			
50	4% V1 + 16% V4	Erf.		31.000	12.000	1.900	89

### Beispiel 51 bis 59

In Tabelle IV ist der Einfluss verschiedener neuartiger Verflüssiger (C) auf die Lösungsviskosität der strukturviskosen Verdicker H375 und H605 dargestellt.

Die Verflüssiger (C) wurden wie folgt hergestellt:

#### Methode 1 ( ausgehend vom Ester):

101 g Tetraethylenglykol (0,5 mol) werden 2 Stunden bei 100°C und 20 hPa getrocknet. Dann werden 90 g Dimethyladipat (0,5 mol) und anschließend 1 g 30%-ige methanolische Lösung von NaOMe zugesetzt. Das entstehende Methanol wird im Vakuum bei 100°C unter Rühren abgezogen, bis die Blasenbildung aufgehört hat. Dann wird das Vakuum gebrochen, worauf 0,3 g Eisessig (äquimolekular zum eingesetzten NaOMe) eingerührt werden.

#### Methode 2 (ausgehend von der Säure):

Statt des  $X, X_2$  = Esters am hydrophoben Teil (E) wird die  $X, X_2$  = Säure verwendet. Die Reaktion wird dafür unter Toluolsulfonsäure-Katalyse bei etwa 120-220°C unter Vakuum durchgeführt und beendet, sobald der größte Teil des theoretisch berechneten Wassers im Vakuum entfernt wurde und in der Kühlfalle niedergeschlagen ist. Als Schlepper für Restwasserspuren wird gegebenenfalls Xylol verwendet, und das Xylol/Wasser-Gemisch wird in einem Wasserabscheider aufgefangen.

Die Produkte sind leicht viskos bis zähflüssig/fest.

Wie in Tabelle IV aufgeführt, wurde die Verflüssigungswirkung der Verflüssiger C1 bis C9 (Beispiele 51 bis 59) geprüft. Eben-

falls wurden kommerziell erhältliche Copolymere (C10 bis C15) als Verflüssiger getestet (Beispiele 60 bis 66). Die Ester (C1 bis C9) zeigen dabei eine ausgeprägte Verflüssigungswirkung. Auch das Copolymer C10 ist als Verflüssiger wirksam. Die Verdickungswirkung im Testbindemittel ist dabei sehr ausgeprägt und in etwa gleichwertig mit der mit dem Standardverflüssiger BDG hergestellten Präparation, teilweise sogar höher (Beispiele 53, 57 und 61) als der Vergleich mit dem Standardverflüssiger BDG (Beispiel 3). Die Homo- oder Block-Copolymere C11 bis C15 sind als Verflüssiger weit weniger wirksam als das statistische hydrophil-hydrophobe Copolymer C10.

Tabelle IVa

Zugabe eines Verflüssigers C1 bis C9  
hydrophob/hydrophile Copolymere als Zumischungen zum  
strukturviskosen Verdicker

Beispiel	Mischung (% Polymer in Wasser)	Lösungviskosität in Wasser (mPas) (Brookfield, 20 Upm)	Acronal Viskosität (mPas) bei einer Scherrate D von		
			1 sec <sup>-1</sup>	100 sec <sup>-1</sup>	10.000 sec <sup>-1</sup>
51	15% H375 + 16% C1	12.000	26.000	4.400	69
52	15% H375 + 16% C2	4.000	22.000	4.100	64
53	20% H375 + 20% C3	23.200	70.000	6.000	102
54	20% H375 + 20% C4	9.900	36.000	5.800	88
55	20% H375 + 20% C5	12.700	43.000	5.900	86
56	20% H375 + 20% C6	13.700	47.000	5.600	83
57	20% H375 + 20% C7	8.100	60.000	6.100	80
58	20% H375 + 20% C8	11.000	30.000	6.300	82
59	20% H375 + 20% C9	18.300	24.000	6900	92



Tabelle IVb

Zugabe eines Verflüssigers C10

statistisches PPG/PEG (1:1) Polyglykol als Zumischung

zum strukturviskosen Verdicker

Beispiel	Mischung (% Polymer in Wasser)	Lösungviskosität in Wasser (mPas) (Brookfield, 20 Upm)	Acronal Viskosität (mPas) bei einer Scherrate D von		
			1 sec <sup>-1</sup>	100 sec <sup>-1</sup>	10.000 sec <sup>-1</sup>
60	20% H375 + 20% C10	8.200	32.000	5.900	82
61	20% H605 + 20% C10	21.500	96.000	5.600	73
62	20% H375 + 20% C11	96.000			
63	20% H375 + 20% C12	45.000			
64	20% H375 + 20% C13	73.000			
65	20% H375 + 20% C14	>100.000			
66	20% H375 + 20% C15	>100.000			

Beispiel 67 (erfindungsgemäß) und 68 bis 71 (Vergleich)

In Tabelle V wird ein Beispiel für die Verwendung eines statistischen hydrophil-hydrophoben Copolymers als Bestandteil des assoziativen Polymerverdickers aufgeführt (Beispiel 67) im Vergleich zu ansonsten vergleichbaren Verdickern, die wie üblich als wasserlösliche Basiskette das hydrophile Homopolymer Polyethylenglykol enthalten (Beispiele 68 bis 71). Bei akzeptabler Viskosität in Wasser ist die Verdickungswirkung im Testbindemittel der entsprechenden Vergleichssubstanzen etwa vergleichbar.

Tabelle V

Einpolymerisiertes Copolymer PPG/PEG (1:4) Polyglykol  
im Verdicker einpolymerisiert ähnliche Polymere ohne  
PPG-Anteil sind 20%-ig in Wasser zu hochviskos

Beispiel	Mischung (% Polymer in Wasser)			Lösungviskosität in Wasser (mPas) (Brookfield, 20 Upm)	Acronal Viskosität (mPas) bei einer Scherrate D von		
					1 sec <sup>-1</sup>	100 sec <sup>-1</sup>	10.000 sec <sup>-1</sup>
67	20%	V3	Erf.	13.500	41.000	2.600	54
68	20%	V7	Vgl..	> 100.000			
69	20%	V7+		3.000	60.000	3.600	62
	16%	BDG	Vgl.				
70	20%	V2	Vgl..	> 100.000			
71	20%	V2+		2.700	60.000	3.100	68
	16%	BDG	Vgl.				

Beispiele 72 bis 75 (erfindungsgemäß)

In Tabelle VI sind Beispiele aufgeführt, bei denen Kombinationen von strukturviskosen (A) und newtonischen Verdickern (B) zusätzlich mit den Verflüssigern (C) versetzt werden. Dadurch kann die Viskosität in Wasser weiter herabgesetzt oder aber der Feststoffgehalt des strukturviskosen Verdickers weiter angehoben werden.

Tabelle VI

Trimere Mischungen strukturviskoser Verdicker,  
plus newtonischer Verdicker, plus Verflüssiger

Beispiel	Mischung (% Polymer in Wasser)	Lösungviskosität in Wasser (mPas) (Brookfield, 20 Upm)	Acronal Viskosität (mPas) bei einer Scherrate D von		
			1 sec <sup>-1</sup>	100 sec <sup>-1</sup>	10.000 sec <sup>-1</sup>
72	5% H375 + 15% V4 + 20% C5	3.400			
73	10% H375 + 10% V4 + 20% C5	6.200			
74	10% H375 + 10% V4	24.000			
75	15% H375 + 5% V4 + 16% C5	13.300	31.000	5.600	92

Die Zusammensetzungen der einzelnen Modellverdicker sind in Tabelle VII angegeben.

Tabelle VII  
Zusammensetzung von Modellverdickern

Modell- verdicker	Rohstoffe im Molverhältnis		
V1	3 Polyethylenglykol 8.000 (Clariant)	6 Rhodasurf A60 (Rhodia)	4 Powderlink 1174 (Cytec)
V2	1 Polyglykol 20.000 (Clariant)	3 Soprophor S40 (Rhodia)	2 Powderlink 1174 (Cytec)
V3	1 Polyglykol P41/12000 (Clariant)	4 Soprophor S40 (Rhodia) 2 Me-PEG 1100 (Clariant)	4 Powderlink 1174 (Cytec)
V4	1 Polyethylenglykol 8.000 (Clariant)	2 Igepal CA 890 (Rhodia)	2 Powderlink 1174 (Cytec)
V5	1 Polyethylenglykol 4.000 (Clariant)	2 Igepal CA 890 (Rhodia)	2 Powderlink 1174 (Cytec)
V6	1 Polyethylenglykol 12.000 (Clariant)	2 Igepal CA 890 (Rhodia)	2 Powderlink 1174 (Cytec)
V7	3 Polyethylenglykol 8.000 (Clariant)	4 Soprophor S40 (Rhodia)	4 Powderlink 1174 (Cytec)
V8	1 Polyethylenglykol 2.000 (Clariant)	2 Igepal CA 890 (Rhodia)	2 Powderlink 1174 (Cytec)
V9	1 Polyethylenglykol 8.000 (Clariant)	2 1-Nonanol (Merck)	2 Powderlink 1174 (Cytec)
V10		3 Igepal CA 890 (Rhodia)	1 Powderlink 1174 (Cytec)
V11	1 Polyethylenglykol 8.000 (Clariant)	2 Igepal CA 890 (Rhodia)	2,2 Hexa-methylen- diisocyanat* (Merck)
V12	1 Polyethylenglykol 8.000 (Clariant)	2 Igepal CA 890 (Rhodia)	2,5 Hexa-methylen- diisocyanat* (Merck)
V13	1 Polyethylenglykol 8.000 (Clariant)	2 Neodol 91-8E (Shell)	2 Powderlink 1174 (Cytec)

\* Umsetzung ohne Katalysator, Zugabe anstatt von Powderlink 1174

- Polyglykol P41/12000 (statistisches Copolymer aus Propylenglykol und Ethylenglykol 4:1, Molekulargewicht 20.000, (Clariant))
- Igepal CA 890 (Octylphenoethoxylat, Rhodia)
- Soprophor S40 (Tristyrylethoxylat, Rhodia)
- Neodol 91-8E (C9 bis C11 Fettalkoholethoxylat, Shell)
- Rhodasurf A60 (C18 Fettalkoholethoxylat)
- Powderlink 1174 (Glycoluril, Cytec)

Die Zusammensetzungen einiger Modellverflüssiger sind in Tabelle VIII angegeben.

Tabelle VIII  
Zusammensetzung der Modellverflüssiger

Modellverflüssiger (Rohstoffe im Molverhältnis)			Siedepunkt
C1	1 Tetraethylenglykol	1 Dimethyladipat	> 250°C
C2	2 Tetraethylenglykol	1 Dimethylterephthalat	> 250°C
C3	1 Triethylenglykol	1 Dimethyladipat	> 250°C
C4	3 Triethylenglykol	2 Dimethyladipat	> 250°C
C5	4 Tetraethylenglykol	3 Adipinsäure	> 250°C
C6	4 Tetraethylenglykol	3 Phtalsäureanhydrid	> 250°C
C7	3 Tetraethylenglykol	4 Adipinsäure	> 250°C
C8	1 Polyethylenglykol 300 (Clariant)	1 Adipinsäure	> 250°C
C9	1 Polyethylenglykol 600 (Clariant)	1 Adipinsäure	> 250°C

- C10 Polyglykol B11/50 (Monobutylterminiertes statistisches Copolymer aus Propylenglykol und Ethylenglykol 1:1; Clariant)
- C11 Polyglykol B01/50 (Monobutylterminiertes Polypropylenglykol; Clariant)
- C12 Pluriol P900 (Polypropylenglykol, BASF)
- C13 Polyglykol M1100 (Monomethylterminiertes Polyethylenglykol, Clariant)
- C14 Pluriol PE 6800 (Polypropylen/Ethylenglykol 3-Blockcopolymer mit 20% PPG Anteil, BASF)
- C15 Poly-THF 2900 (Polybutylenglykol, BASF)  
BDG (Butyldiglykol)  
PEG (Polyethylenglykol)  
PPG (Polypropylenglykol)

Prüfmethoden:

Die in den Tabellen angegebenen Viskositäten der wässrigen Lösung wurden im Brookfield RVT-Viskosimeter bestimmt, bei 20 Upm und 23°C, abgelesen nach 2 Minuten Messzeit.

Das Testsystem ist wie folgt aufgebaut:

2,5 g Verdickerlösung werden in eine Mischung von 100 g Acronal 290D (Styrol-Acrylat Dispersion, BASF), 30 g entionisiertem Wasser und 0,3 g Entschäumer ADDID 800 (Wacker) homogen eingerührt. Nach 4 Stunden Reifezeit wird die Viskosität bei 23°C in einem Bohlin Viskosimeter (Meßsystem PP 30, Spalt 150  $\mu\text{m}$ ) bei den Scherraten 1  $\text{sec}^{-1}$ , 100  $\text{sec}^{-1}$ , 10.000  $\text{sec}^{-1}$  bestimmt. Aus Gründen der Einfachheit wird die Viskosität der Verdicker nur im Bindemittel allein geprüft, da diese Werte erfahrungsgemäß mit denen, die bei einer Abprüfung in einer vollständigen Farbrezeptur erhalten werden, parallel gehen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Assoziativverdickerpräparation mit einer Viskosität in wässriger Lösung von weniger als 25.000 mPas, enthaltend
  - (a) eine Kombination mindestens eines strukturviskosen assoziativen Verdickers (A) und mindestens eines newtonischen assoziativen Verdickers (B); und/oder
  - (b) eine Kombination mindestens eines strukturviskosen assoziativen Verdickers (A), mindestens eines newtonischen assoziativen Verdickers (B) und mindestens eines Verflüssigers (C); und/oder
  - (c) eine Kombination mindestens eines strukturviskosen assoziativen Verdickers (A), mindestens eines newtonischen assoziativen Verdickers (B) und mindestens eines Netzmittels; und/oder
  - (d) eine Kombination mindestens eines strukturviskosen assoziativen Verdickers (A), mindestens eines newtonischen assoziativen Verdickers (B) und mindestens eines Lösemittels; und/oder
  - (e) eine Kombination mindestens eines strukturviskosen assoziativen Verdickers (A), mindestens eines newtonischen assoziativen Verdickers (B), mindestens eines Lösemittels und mindestens eines Netzmittels; und/oder
  - (f) eine Kombination mindestens eines strukturviskosen Verdickers (A) und mindestens eines Verflüssigers (C); und/oder

(g) eine Kombination mindestens eines newtonischen Verdickers (B) und mindestens eines Verflüssigers (C).

2. Assoziativverdickerpräparation nach Anspruch 1 (b-d), enthaltend einen strukturviskosen assoziativen Verdicker (A) und einen Verflüssiger (C), wobei der Verflüssiger (C) ein Kondensationsprodukt aus hydrophilen, wasserlöslichen oligomeren (D) und hydrophoben Anteilen (E) darstellt.

3. Assoziativverdickerpräparation nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Verflüssiger (C) ein Copolymer oder Cooligomer aus alternierend hydrophilen und hydrophoben Molekülen oder einen höhermolekularen Ester darstellt, wobei diese Substanzen einen Siedepunkt  $> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufweisen.

4. Assoziativverdickerpräparation nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophobe Komponente (E) des Verflüssigers (C) ein bifunktionelles Molekül  $\text{X-R-X}_2$  darstellt, worin R einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise mit 2 bis 12 C-Atomen und besonders bevorzugt mit 3 bis 6 C-Atomen, oder einen aromatischen Rest mit 6 bis 12 C-Atomen oder einen gemischten aliphatisch-aromatischen Rest darstellt und X und  $\text{X}_2$ , die gleich oder verschieden sein können und mit der funktionellen Gruppe Z oder  $\text{Z}_2$  (eine einen aktiven Wasserstoff enthaltende Gruppe wie z.B. eine Hydroxygruppe, eine Amino- oder Amidogruppe) der hydrophilen Komponente (D) reagieren können, darstellt, wobei X und  $\text{X}_2$  aus dem Rest einer Carbonsäure, eines Carbonsäureanhydrids, eines Carbonsäurechlorids, eines Esters, eines Isocyanats, eines Epoxyds ausgewählt sind oder ein Halogenion darstellen.



5. Assoziativverdickerpräparation nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der hydrophobe Anteil (E) den Rest von Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid oder Terephthalsäuredimethylester darstellt.
6. Assoziativverdickerpräparation nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophile Komponente (D) des Verflüssigers (C) ein Oligomer der Formel  $Z-[CH_2CH_2-O]_m-CH_2CH_2-Z_2$  darstellt, worin  $m = 1$  bis 15, vorzugsweise 2 bis 6 ist und Z und  $Z_2$ , die gleich oder voneinander verschieden sind, eine ein aktives Wasserstoffatom enthaltende Gruppe, z.B. eine Alkohol-, eine Amin- oder eine sekundäre Amingruppe darstellt.
7. Assoziativverdickerpräparation nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophile Komponente (D) aus der Gruppe der kurzkettigen Polyethylenglykole ausgewählt ist.
8. Assoziativverdickerpräparation nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Mol-Verhältnis zwischen hydrophilen (D) und hydrophoben (E) Anteilen etwa 6 : 5 bis 5 : 6, vorzugsweise etwa 3 : 2 bis 2 : 3, insbesondere etwa 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt.
9. Assoziativverdickerpräparation nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Verflüssiger (C) ein
- (a) Copolymer aus kurzkettigem Polyethylenglykol und Adipinsäure und/oder Phthalsäureanhydrid;
  - (b) ein Copolymer aus Ethylenglykol und Propylenglykol oder/und Butylenglykol;

- (c) ein statistisches Copolymer aus Ethylenglykol und Propylenglykol oder/und Butylenglykol, wobei der Polyethylenanteil von 40 bis 90 Mol-% beträgt;
- (d) ein oligomerer Propylenglykol mit vorzugsweise maximal 10 Monomereinheiten ist.

10. Assoziativverdickerpräparation nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Verflüssigers (C) zwischen etwa 5 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen etwa 10 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen etwa 15 und 25 Gew.-% liegt.

11. Assoziativverdickerpräparation nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Verflüssiger (C) durch Polykondensation und/oder Polyaddition aus den hydrophilen Komponenten (D) und den hydrophoben Komponenten (E) erhältlich ist.

12. Assoziativverdickerpräparation nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass entweder der strukturviskose (A) oder der newtonische (B) assoziative Verdicker oder beide im Molekül ein Copolymer oder Cooligomer aus alternierend hydrophilen und hydrophoben Strukturelementen enthalten.

13. Assoziativverdickerpräparation nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in den strukturviskosen Verdicker (A) ein Copolymer oder Cooligomer aus alternierend hydrophilen und hydrophoben Bestandteilen einpolymerisiert ist, wobei das einpolymerisierte Copolymer oder Cooligomer ein statistisches Copolymer ist.

14. Assoziativverdickerpräparation nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das einpolymerisierte Copolymer oder Cooligomer mehr als 20 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 50 Gew.-%, insbesondere mehr als 75 Gew.-% der wasserlöslichen Basiskette des Assoziativverdickers ausmacht.
15. Assoziativverdickerpräparation nach einem der vorhergehenden Ansprüche, erhältlich durch Polykondensation oder Polyaddition von PEG/PPG-Copolymeren oder Cooligomeren mit Di-Isocyanaten, Glykolurilen, Aminoplasten und/oder hydrophoben Gruppen (Assoziativverdicker A).
16. Assoziativverdickerpräparation nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Verflüssiger (C) entweder alleine oder in Kombination mit einem zusätzlichen Lösemittel und/oder Tensid verwendet wird.
17. Assoziativverdickerpräparation nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösemittel Butyldiglykol, Butyltriglykol oder Hexandiol darstellt.
18. Assoziativverdickerpräparation nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Tensid aus der Gruppe der Netzmittel, Entschäumer, Dispergiermittel, Verlaufshilfsmittel, Koaleszenzmittel und Filmbildehilfsmittel ausgewählt ist.
19. Verfahren zur Herstellung der Assoziativverdickerpräparation nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man
- (a) mindestens einen strukturviskosen assoziativen Verdicker
  - (A) zusammen mit mindestens einem newtonischen assoziativen

Verdicker (B) in Wasser löst;

- (b) mindestens einen strukturviskosen assoziativen Verdicker (A) zusammen mit mindestens einem newtonischen assoziativen Verdicker (B) und mindestens einem Verflüssiger (C) in Wasser löst;
- (c) mindestens einen strukturviskosen assoziativen Verdicker (A) in Wasser löst und mindestens einen Verflüssiger (C) zusetzt;
- (d) mindestens einen strukturviskosen assoziativen Verdicker (A) und einen newtonischen assoziativen Verdicker (B) zur weiteren Absenkung der Viskosität zusammen mit einem Lösemittel und/oder Tensid in Wasser löst, wobei man als Tensid ein Dispergier- und/oder Netzmittel und als Lösemittel einen Glykol mit einem Siedepunkt  $> 250^{\circ}\text{C}$  verwendet.

20. Verwendung der Assoziativverdickerpräparation nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Einstellung der Rheologie von dispersionsgebundenen wässrigen Farben und Lacken oder anderen wässrigen Systemen aus der Gruppe der Reinigungsmittel, Kosmetika, Abbeizmittel, wässrigen Pigmentpasten, Autolacke, Industrielacke, Druckfarben, Schmierfette, Putz- und Wandfarben, Textilbeschichtungen, pharmazeutische Präparate, Pflanzenschutzformulierungen, Füllstoffdispersionen, Klebstoffe, Waschmittel, Wachsdispersionen, Polituren und Hilfsmittel für die tertiäre Erdölförderung.

21. Verwendung des Verflüssigers (C) nach einem der Ansprüche 3 bis 9 als Koaleszenzmittel, Filmbindehilfsmittel oder Netz- und Dispergierhilfsmittel in wässrigen Systemen.

### Zusammenfassung

Beschrieben wird eine Assoziativverdickerpräparation mit einer Viskosität in wässriger Lösung von weniger als 25.000 mPas, enthaltend

- (a) eine Kombination mindestens eines strukturviskosen assoziativen Verdickers (A) und mindestens eines newtonischen assoziativen Verdickers (B); und/oder
- (b) eine Kombination mindestens eines strukturviskosen assoziativen Verdickers (A), mindestens eines newtonischen assoziativen Verdickers (B) und mindestens eines Verflüssigers (C); und/oder
- (c) eine Kombination mindestens eines strukturviskosen assoziativen Verdickers (A), mindestens eines newtonischen assoziativen Verdickers (B) und mindestens eines Netzmittels; und/oder
- (d) eine Kombination mindestens eines strukturviskosen assoziativen Verdickers (A), mindestens eines newtonischen assoziativen Verdickers (B) und mindestens eines Lösemittels; und/oder
- (e) eine Kombination mindestens eines strukturviskosen assoziativen Verdickers (A), mindestens eines newtonischen assoziativen Verdickers (B), mindestens eines Lösemittels und mindestens eines Netzmittels; und/oder

- (f) eine Kombination mindestens eines strukturviskosen Verdickers (A) und mindestens eines Verflüssigers (C); und/oder
- (g) eine Kombination mindestens eines newtonischen Verdickers (B) und mindestens eines Verflüssigers (C).